

Searching PAJ

1/1 ページ

(2)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302338

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl. C08F279/00

(21)Application number : 10-122695

(71)Applicant : TECHNO POLYMER KK

(22)Date of filing : 17.04.1998

(72)Inventor : YAMAWAKI KAZUTADA
NAKAGAWA TOMOJI
MOTAI MASAOKI

(54) RUBBER-MODIFIED THERMOPLASTIC RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rubber-modified thermoplastic resin with excellent impact resistance, weatherability, appearance after molded, chemical resistance, scratch resistance and slidability.

SOLUTION: This rubber-modified thermoplastic resin with a graft percentage of 10-100% and the intrinsic viscosity $[\eta]$ of methyl ethyl ketone solubles of 0.2-0.8 dL/g, is obtained by graft polymerization of at least one monomer component selected from the group consisting of aromatic vinyl compounds, vinyl cyanide compounds and other vinyl monomers copolymerizable therewith in the presence of (A) a rubbery polymer $\geq 70^\circ \text{C}$ in melting point T_m composed of ethylene, a 3-20C α -olefin and a non-conjugated diene in the weight ratio of (5-95):(95-5):(0-30) and (B) a 2nd rubbery polymer $< 70^\circ \text{C}$ in melting point T_m or with no T_m in the weight ratio A/B of (10-90):(90-10).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

②

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302338

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁸
C 0 8 F 279/00

識別記号

F I
C 0 8 F 279/00

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-122695

(22) 出願日 平成10年(1998)4月17日

(71) 出願人 396021575

テクノポリマー株式会社
東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72) 発明者 山脇 一公

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(72) 発明者 中川 友二

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(72) 発明者 局波 政明

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 ゴム変性熱可塑性樹脂

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐候性、成形外觀、耐薬品性、耐腐つき性および撓動性に優れたゴム変性熱可塑性樹脂を提供すること。

【解決手段】 エチレン/炭素数3~20の α -オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30重量%からなる、 T_m (融点) が70℃以上のゴム質重合体 (A) および T_m (融点) が70℃未満または T_m の無いゴム質重合体 (B) (ただし、(A)/(B)=10~90/90~10重量%) の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびその他の共重合可能な他のビニル系単量体の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分をグラフト重合して得られ、かつ、グラフト率が10~100%であり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が0.2~0.8 dl/gであるゴム変性熱可塑性樹脂。

(2)

特開平11-302338

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン/炭素数3~20の α -オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30重量%からなる、 T_m （融点）が70℃以上のゴム質重合体（A）および T_m （融点）が70℃未満または T_m の無いゴム質重合体（B）〔ただし、（A）/（B）=10~90/90~10重量%〕の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびその他の共重合可能な他のビニル系単量体の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分をグラフト重合して得られ、かつ、グラフト率が10~100%であり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が0.2~0.8dl/gであることを特徴とするゴム変性熱可塑性樹脂。

【請求項2】 ゴム質重合体（A）が70℃以上の T_m （融点）を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体であり、ゴム質重合体（B）が20℃以上70℃未満の T_m を有するエチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体である請求項1記載のゴム変性熱可塑性樹脂。

【請求項3】 ゴム質重合体（A）が70℃以上の T_m （融点）を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体であり、ゴム質重合体（B）が T_m が無いエチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体である請求項1記載のゴム変性熱可塑性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐腐つき性および撓動性に優れたゴム変性熱可塑性樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】主鎖に実質的に二重結合を持たないエチレン- α -オレフィンをゴム成分として用いて、スチレン、アクリロニトリルなどをグラフト重合して得られるゴム変性熱可塑性樹脂（AES樹脂）は、共役ジエン系ゴムを用いたABS樹脂に比べ、紫外線、酸素およびオゾンに対する抵抗性が大きく、格段に耐候性が良いことが知られている。そのため、AES樹脂などのゴム変性熱可塑性樹脂は、自動車外装部品などとして使用されているが、耐薬品性が劣るため、ゴム量を低減するなどの対策が必要で、その結果、強度の低下を招いている。さらに、無塗装で使用されるため、良着色性や耐腐つき性が要求されるが、一般的にゴム変性熱可塑性樹脂は均一系に比べ着色性や腐つき性に劣り、使用部位や使用方法に制限を受ける場合がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、特定の物性を有する特定の2種のエチレン- α -オレフィン系ゴムの存在下に、特定量のビニル系単量体成分を重合した特定の物性を有するゴム変性熱可塑性樹脂を得ることにより、耐衝

撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐腐つき性および撓動性に優れたゴム変性熱可塑性樹脂を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン/炭素数3~20の α -オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30重量%からなる、 T_m （融点）が70℃以上のゴム質重合体（A）および T_m （融点）が70℃未満または T_m の無いゴム質重合体（B）〔ただし、（A）/（B）=10~90/90~10重量%〕の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物およびその他の共重合可能な他のビニル系単量体の群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分をグラフト重合して得られ、かつ、グラフト率が10~100%であり、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が0.2~0.8dl/gであることを特徴とするゴム変性熱可塑性樹脂を提供するものである。ここで、上記ゴム変性熱可塑性樹脂としては、ゴム質重合体（A）が70℃以上の T_m （融点）を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体であり、ゴム質重合体（B）が20℃以上70℃未満の T_m を有するエチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体であることが好ましい。また、上記ゴム変性熱可塑性樹脂としては、ゴム質重合体（A）が70℃以上の T_m （融点）を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体であり、ゴム質重合体（B）が T_m が無いエチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体であるものも好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるゴム質重合体は、異なる T_m （融点）を有する2種のゴム質重合体を併用する。これにより、耐衝撃性と耐薬品性、耐腐つき性、撓動性のバランスに優れた熱可塑性樹脂が得られる。ここで、上記2種のゴム質重合体としては、エチレン/炭素数3~20の α -オレフィン/非共役ジエン=5~95/95~5/0~30重量%からなるゴム質重合体であり、 T_m （融点）が70℃以上のゴム質重合体（A）、および T_m （融点）が70℃未満または T_m の無いゴム質重合体（B）である。ここで、ゴム質重合体の T_m （融点）は、DSC（示差走査熱量計）を用い、1分間に20℃の一定昇温速度で吸熱変化を測定し、得られた吸熱パターンピークのピーク温度を読み取った値である。また、「 T_m （融点）が無い」とは、DSCの測定において吸熱変化のピークを示さず、実質的にゴム質重合体に結晶性がないことを意味する。

【0006】上記ゴム質重合体を構成する炭素数3~20の α -オレフィン（以下「 α -オレフィン」という）としては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセ

(3)

特開平11-302338

ン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィン、単独または2種以上を混合して使用することができる。 α -オレフィンの炭素数は3~20であるが、好ましくは3~16、さらに好ましくは6~12である。炭素数が20を超えると、共重合性が極端に低下するため、樹脂の表面外観を著しく悪化させる。エチレン/ α -オレフィンの重量比は、5~95/95~5であり、好ましくは50~90/50~10、さらに好ましくは60~88/40~12、特に好ましくは70~85/30~15である。 α -オレフィンの重量比が95を超えると、耐候性が劣るので好ましくない。一方、5未満であるとゴム質重合体のゴム弾性が充分でないために、十分な耐衝撃性が発現しない。非共役ジエンとしては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエン類は、単独または2種以上を混合して使用することができる。非共役ジエンのゴム質重合体全量に対する割合は、0~30重量%、好ましくは0~20重量%、さらに好ましくは0~10重量%である。非共役ジエンの割合が30重量%を超えると、成形外観および耐候性が悪くなり好ましくない。なお、本発明のゴム質重合体(A)~(B)における不飽和基量は、ヨウ素価に換算して4~40の範囲が好ましい。

【0007】本発明のゴム質重合体(A)は、70℃以上の T_m (融点)を有するエチレン- α -オレフィン(非共役ジエン)系ゴムであり、例えば、 T_m が70℃以上で結晶性を有するエチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム、エチレン-デセンゴムなどが挙げられ、好ましくはエチレン-ブテンゴム、エチレン-オクテンゴムである。

【0008】本発明のゴム質重合体(B)は、 T_m (融点)が70℃未満または実質的に T_m を有しないエチレン- α -オレフィン(非共役ジエン)系ゴムであり、例えば、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチレン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム、エチレン-デセンゴムなどであって、 T_m が70℃未満、好ましくは40℃以下、さらに好ましくは T_m を実質的に有しないものが使用できる。好ましくは、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテンゴムである。

【0009】ゴム質重合体(A)とゴム質重合体(B)の組み合わせとしては、下記①または②が好ましい。

①ゴム質重合体(A) ; 70℃以上の T_m (融点)を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体

ゴム質重合体(B) ; 20℃以上70℃未満の T_m を有するエチレン-プロピレン(非共役ジエン)共重合体
この組み合わせ①の場合、光沢、耐傷つき性、撓動性に

優れた耐候性樹脂を得ることができるという効果が得られる。

②ゴム質重合体(A) ; 70℃以上の T_m (融点)を有するエチレン-ブテン共重合体またはエチレン-オクテン共重合体

ゴム質重合体(B) ; T_m が無いエチレン-プロピレン(非共役ジエン)共重合体

この組み合わせ②の場合、耐衝撃性と耐薬品性、耐傷つき性および撓動性のバランスに優れるという効果が得られる。

【0010】ゴム質重合体(A)および(B)の重量平均分子量(Mw)は、6万~30万が好ましく、さらに好ましくは7万~25万である。6万未満では、耐衝撃性が発現せず、一方、30万を超える高分子量のもものでは成形外観が悪くなり、好ましくない。

【0011】本発明の効果を発現するためには、使用するゴム質重合体(A)と(B)自体が相溶化し易いゴム構造に加え、グラフト重合する際に、均一にグラフト反応が進むような有機過氧化物や溶媒の選択をすること、ゴム質重合体(A)と(B)を均一溶液に溶解させて重合を開始したり、予め溶融混練りしたものを溶液に溶解し、溶液重合または塊状重合することや、再乳化したものを乳化重合または懸濁重合することなど、重合方法を工夫することで、目的の効果を達成することができる。

【0012】本発明のグラフト重合に用いられる単量体成分は、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、およびその他の共重合可能な他のビニル系単量体の群から選ばれた少なくとも1種である。

【0013】このうち、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノプロモスチレン、ジプロモスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。好ましい芳香族ビニル化合物は、スチレンまたは芳香族ビニル化合物中にスチレンを50重量%以上含むものである。芳香族ビニル化合物の使用量は、単量体成分中に、好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%である。10重量%未満では、樹脂の熱安定性が低下し、一方、80重量%を超えると、樹脂の靱性が低下し好ましくない。

【0014】また、シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、好ましくはアクリロニトリルである。シアン化ビニル化合物の使用量は、単量体成分中に、0~95重量%、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10~35重量%である。95重量%を超えると、成形外観が低下し、光沢や色調が悪化する。

【0015】さらに、上記単量体成分のうち、その他の

(4)

特開平11-302338

共重合可能なビニル系単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどの α 、 β -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などが挙げられ、好ましくはメチルメタクリレート、N-フェニルマレイミドおよびN-シクロヘキシルマレイミドが挙げられる。これらのその他の共重合可能なビニル系単量体は、1種単独で使用するか、あるいは2種以上を混合して使用できる。その他の共重合可能なビニル系単量体の使用量は、本発明の効果を損なわない程度の量であり、単量体成分中に、0~95重量%、好ましくは5~95重量%、さらに好ましくは15~90重量%である。

【0016】上記ゴム質重合体と単量体成分の使用割合は、ゴム質重合体(A)および(B)の合計の使用量が好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~35重量%である。5重量%未満では、耐衝撃性が発現せず、一方、40重量%を超えると、表面光沢が低下し、耐傷つき性および撓動性が悪く、好ましくない。また、(A)と(B)の使用比率は、(A)/(B)が90~10/10~90重量%、好ましくは80~20/20~80重量%、さらに好ましくは70~30/30~70重量%である。ゴム質重合体(A)が10重量%未満では、耐薬品性、耐傷つき性および撓動性が劣り、一方、90重量%を超えると、耐衝撃強度が劣る。

【0017】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂のグラフト率は、10~100%、好ましくは20~80%、さらに好ましくは30~60%である。グラフト率が10%未満では、耐衝撃強度が低く、一方、100%を超えると、耐衝撃性と成形外観のバランスが悪くなり好ましくない。グラフト率は、重合開始剤の種類・量、重合温度、さらには単量体成分の濃度などによって調整することができる。

【0018】また、本発明のゴム変性熱可塑性樹脂のマトリックス成分であるメチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ (30℃、メチルエチルケトン中で測定)

は、0.2~0.8dl/g、好ましくは0.25~0.7dl/g、さらに好ましくは0.3~0.5dl/gである。この固有粘度 $[\eta]$ が0.2dl/g未満であると、耐衝撃強度が低くなり、一方、0.8dl/gを超えると、光沢低下やフローマークの発生を招き好ましくない。上記固有粘度 $[\eta]$ は、重合開始剤、連鎖移動剤、溶剤などの種類や量、さらに重合温度などを要することにより、容易に制御することができる。

【0019】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂は、特定のゴム質重合体(A)および(B)の存在下に、上記単量体成分を乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などでラジカルグラフト重合を行い、製造することができる。好ましくは、乳化重合、溶液重合である。なお、上記ラジカルグラフト重合には、通常使用されている重合溶媒(溶液重合の場合)、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤(乳化重合の場合)などが用いられる。また、ゴム変性熱可塑性樹脂を製造するのに用いるゴム質重合体および単量体成分は、ゴム質重合体全量の存在下に、単量体成分を一括添加して重合してもよく、分割もしくは連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせた方法で、重合してもよい。さらに、ゴム質重合体の全量または一部を、重合途中で添加して重合してもよい。

【0020】溶液重合法では、溶剤が用いられる。この溶剤は、通常のラジカル重合で使用される不活性重合溶剤であり、例えばエチルベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン類、ジクロロメチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素などが用いられる。溶剤の使用量は、上記ゴム質重合体および単量体成分の合計量100重量部に対し、好ましくは20~200重量部、さらに好ましくは50~150重量部である。

【0021】上記重合開始剤は、重合法に合った一般的な開始剤が用いられる。溶液重合に際しては、例えばケトンパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物が重合開始剤として用いられる。また、重合開始剤は、重合系に、一括または連続的に添加することができる。重合開始剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.05~2重量%、好ましくは0.2~0.8重量%である。

【0022】また、乳化重合に際しては、重合開始剤として、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドなどで代表される有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方などで代表される還元剤との組み合わせによるレッドックス系、あるいは過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化物が使用される。好ましくは、油溶性開始剤であり、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパー

(5)

特開平11-302338

ーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイドなどで代表される有機ハイドロパーオキサイド類と含硫ピロリン酸処方、スルホキシレート処方などで代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系がよい。また、上記油溶性開始剤と水溶性開始剤とを組み合わせてもよい。組み合わせる場合の水溶性開始剤の添加比率は、全添加量の好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下である。さらに、重合開始剤は、重合系に一括または連続的に添加することができる。重合開始剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.1~1.5重量%、好ましくは0.2~0.7重量%である。

【0023】また、連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、四塩化炭素、臭化エチレンおよびペンタフェニルエタンなどの炭化水素類、またはアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、 α -メチルスチレンのダイマーなどが挙げられる。これらの連鎖移動剤は、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、一括添加、分割添加、または連続添加のいずれの方法でも差し支えない。連鎖移動剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、2.0重量%以下程度である。

【0024】乳化剤を使用する場合は、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。このうち、アニオン性界面活性剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、リン酸系塩、脂肪酸塩などが挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤としては、通常のポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などが用いられる。さらに、両性界面活性剤としては、アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩を、カチオン部分としてアミン塩、第4級アンモニウム塩などを持つものが挙げられる。乳化剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.3~5.0重量%程度である。なお、グラフト重合の際の重合温度は、10~160℃、好ましくは30~120℃である。

【0025】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂は、目的に応じて、下記の他の重合体をブレンドすることができる。すなわち、他の重合体としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体や、これらの共重合体などが挙げられる。代表例としては、高密度、中密度、低密度ポリエチレンや直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量

ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などのポリエチレン類、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン-ジエン系化合物共重合体などのポリプロピレン類、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1などが挙げられる。これらの中で、結晶性ポリエチレン、結晶性ポリプロピレンが好ましい。

【0026】上記結晶性ポリエチレンとしては、市販の結晶性を有する高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンや、直鎖状低密度ポリエチレンを使用することができる。ポリエチレンの分子量は、特に限定されないが、数平均分子量が1,000~20,000のものが好ましい。また、結晶性ポリプロピレンとしては、例えば結晶性を有するアイソタクチックプロピレン単独重合体や、エチレン単位の含量が少ないエチレン-プロピレン共重合体からなる共重合部とから構成された、いわゆるプロピレンブロック共重合体として市販されている、実質上、結晶性のプロピレンとエチレンとのブロック共重合体、あるいはこのブロック共重合体における各ホモ重合部または共重合部が、さらにブテン-1などの α -オレフィンと共重合したものからなる、実質上、結晶性のプロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合体などが好ましく挙げられる。

【0027】また、上記他の重合体としては、本発明のゴム変性熱可塑性樹脂以外のゴム変性されたスチレン系樹脂が挙げられる。このゴム変性スチレン系樹脂としては、例えばハイインパクトポリスチレン、ABS樹脂、AES樹脂、ACS樹脂、アクリルゴム強化AS樹脂などが挙げられる。これらの樹脂を、少量の官能基で変性した官能基変性スチレン系樹脂であってもよい。これらの中で、好ましくはABS樹脂、AES樹脂、アクリルゴム強化AS樹脂である。さらに、上記他の重合体としては、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。これらの他の重合体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0028】なお、本発明のゴム変性熱可塑性樹脂やこれを用いた組成物に対し、ヒンダードフェノール系、リン系、イオウ系などの酸化防止剤や、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、増強剤など、通常使用される添加剤を配合することができる。

【0029】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂やこれを用いた組成物に、上記他の重合体や添加剤を配合するには、各種押し出し機、パンバリーミキサー、ニーダー、ロール、フィーダー-ローダーなどを用い、各成分を混練りすることにより得られる。好ましい製造方法は、押し

(6)

特開平11-302338

出し機、バンバリーミキサーを用いる方法である。各成分を混練りするに際しては、各成分を一括して混練りしてもよく、数回に分けて添加混練りしてもよい。混練りは、押し出し機で多段添加式で混練りしてもよく、またバンバリーミキサー、ニーダーなどで混練りし、その後、押し出し機でペレット化することもできる。

【0030】このようにして得られる本発明のゴム変性熱可塑性樹脂またはその組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形などによって、各種成形品に成形することができる。本発明のゴム変性熱可塑性樹脂やこれを用いた組成物は、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐腐蝕性、耐傷つき性および撓動性に優れており、これらの特性を生かして、OA・家電分野、電気・電子分野、雑貨分野、サニタリー分野、自動車分野などの各種パーツ、ハウジング、シャーシ、トレーなどに使用することができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何等制約されるものではない。なお、実施例中、部および％は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種評価は、次のようにして測定したものである。

【0032】エチレン含量

エチレン- α -オレフィン系共重合体を、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて、エチレン/ α -オレフィン組成比を求め、これとあらかじめ求めておいた赤外分析の結果との関係を示す検量線を作製した。この検量線を基に、得られる共重合体の組成を求めた。

融点 (Tm)

デュボン社製、DSC (示差走査熱量計) 測定法によって測定した。

重量平均分子量 (Mw) (分子量)

ウォーターズ (WATERS) 社製、150℃型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置で、東ソー (株) 製、Hタイプカラムを用い、 α -ジクロロベンゼンを溶媒として、120℃で測定した。得られた分子量は、標準ポリスチレン換算値である。

【0033】グラフト率

グラフト共重合体 (ゴム変性熱可塑性樹脂) の一定量 (x) をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とうし、遊離の共重合体を溶解させる。遠心分離器を用いて、この溶液を15,000rpmで30分間、遠心分離し、不溶分を得る。次に、真空乾燥により、120℃で1時間乾燥し、不溶分 (y) を得る。グラフト率は、次式より算出した。

グラフト率 (%) = $\{ [(y) - (x) \times \text{グラフト共重合体のゴム分率}] / [(x) \times \text{グラフト共重合体のゴム分率}] \} \times 100$

固有粘度 (η)

ゴム変性熱可塑性樹脂のマトリックス成分であるメチルエチルケトン (MEK) 可溶分を、MEK中30℃で測定した。

【0034】アイソット衝撃強度

ASTM D256に準拠して測定した (断面1/4×1/2インチ、ノッチ付き)。

落錘衝撃強度

デュボンインパクトテスターを用い、打撃棒先端R=1/2"で、厚み1.6mmの成形品の落錘衝撃強度を測定した。

【0035】耐候性

試験片を、カーボンアークを光源とするサンシャインウェザーメーター (スガ試験機 (株) 製、WEL-6XS-DC) に1,000時間曝露し、上記アイソット衝撃強度を測定し、曝露前のものと比較して保持率を算出した。試験条件:

ブラックパネル温度	63±3℃
槽内湿度	60±5%RH
降雨サイクル	2時間毎に18分
カーボン交換サイクル	60時間

【0036】表面光沢

ASTM D523 (450) の方法に準拠して測定した。

フローマーク

型締め圧力120トンの射出成形機を用い、肉厚2.5mm、縦横の長さがそれぞれ150×150mmの平板を成形し (成形温度210℃)、フローマークの発生状況を目視で判定した。

○; フローマークの発生が全く無い。

×; フローマークの発生がある。

【0037】耐薬品性

黒色配合ペレット (配合樹脂100部、カーボンブラック0.5部、ステアリン酸カルシウム0.3部) による成形品を、JIS 6号灯油 (灯油温度80℃) に浸漬し、1時間放置後、表面を拭き取り、乾燥させたのち、以下の目視判定で評価した。

○; 変化および光沢低下が全く無い。

×; 白化、光沢低下などの劣化が見られる。

耐傷つき性

成形品表面をガーゼで強く拭き、表面の傷つき程度を目視判定した。

○; 傷付きが無い。

△; ○と×の間。

×; 傷が著しく付く。

【0038】撓動性

鈴木式撓動試験機を使用し、相手材としてはスチール (S45C) を用いた。試験片は、外径25.6mm、内径20.0mmの中空洞円筒状のものを用い、相手材も同様の形状のものを用いた。動摩擦係数の測定条件は、

(7)

特開平11-302338

室温23℃、湿度50%の雰囲気下で荷重0.5kg、走行速度50cm/秒、走行距離3kmで測定し、動摩擦係数および磨耗量を測定した。動摩擦係数は、次式によって算出した。

$$\mu = [3 \times F \times (r_2^2 - r_1^2)] / [P \times (r_2^3 - r_1^3)]$$

(式中、 μ は動摩擦係数、Fはロードセルに与える力、Pは荷重、Rはロードセルまでのアーム長、 r_1 は内径、 r_2 は外径を表す。)

【0039】参考例1 (ゴム質重合体の製造)

実施例および比較例で用いられたゴム質重合体を、以下のようにして調製した。

ゴム質重合体(A)-1: 窒素置換した内容積20リットルのオートクレーブ中に、精製トルエン8リットル、精製トルエン40ミリリットル中に溶解したアルミニウム原子換算で60ミリモルのメチルアルミノキサンを加え、40℃に昇温した後、エチレンを3.5リットル/時間、1-ブテンを1.5リットル/時間で連続的に供給開始した。

次いで、精製トルエン12ミリリットル中に溶解したジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド12マイクロモルを添加して重合を開始した。反応中は、温度を40℃に保ち、連続的にエチレン、プロピレンを供給しつつ、2.0分間反応させた。その後、メタノールを添加して、反応を停止させ、水蒸気蒸留によりクラム状のゴム質重合体(A)-1を回収した。得られたゴム質重合体(A)-1の融点および重量平均分子量を表1に示す。

【0040】ゴム質重合体(A)-2~4および(B)-1~3: 表1に示す α -オレフィン、非共役ジエンの種類、量を用いた以外は、上記ゴム質重合体(A)-1と同様にして、ゴム質重合体(A)-2~4および(B)-1~3を得た。得られたゴム質重合体(A)-2~4および(B)-1~3の融点および重量平均分子量を表1に示す。

【0041】

【表1】

	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3
ゴム質重合体組成 (部)							
エチレン	84	90	93	90	80	78	56
プロピレン	-	-	7	-	-	22	39
1-ブテン	16	-	-	-	20	-	-
1-オクテン	-	10	-	5	-	-	-
ジシクロペンタジエン	-	-	-	5	-	-	5
ゴム質重合体評価							
Tm (℃)	85	111	98	108	68	40	無し
Mw ($\times 10^4$)	20	18	20	20	20	20	23

【0042】実施例1

リボン型攪拌翼を備えた内容積10リットルのステンレス製オートクレーブに、ゴム質重合体(A)-1を10部、ゴム質重合体(B)-3を10部、スチレンを55部、アクリロニトリルを25部、トルエンを100部仕込み、攪拌しつつ昇温し、ゴム質重合体を完全に溶解し、均一な溶液を得た。次いで、t-ブチルメチルエーテル0.1部とベンゾイルパーオキサイド0.5部、ジクミルパーオキサイド0.1部を添加し、95℃に一定に制御しながら、攪拌回転数200rpmにて重合反応を行った。反応開始後、6時間目から1時間を要して120℃まで昇温し、さらに2時間反応を行って終了した。重合転化率は97%であった。100℃まで冷却後、2,2-メチレンビス-4-メチル-6-ブチルフェノール0.2部を添加した後、反応混合物をオートクレーブより抜き出し、水蒸気蒸留により、未反応物と溶媒を留去し、細かく粉碎した後、40mmφの真空ベント付き押し出し機(220℃、700mmHg真空)にて、実質的に揮発分を留去するとともに、グラフト共重

合体(ゴム変性熱可塑性樹脂)のペレットを得た。得られたペレットを用い、上記評価に供した。結果を表2に示す。

【0043】実施例2~5

使用するゴム質重合体の種類、量、使用する単量体成分の組成比率を表2に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、各実施例のグラフト共重合体(ゴム変性熱可塑性樹脂)を得た。結果を表2に示す。

【0044】実施例6

ゴム質重合体(A)-2を10部およびゴム質重合体(B)-2を10部シクロヘキサン1000部に溶解させた後、オレイン酸7部を加えて加温し、70℃のゴム質重合体溶液を調製した。水酸化カリウム1.0部を水300部に溶解させ加温して70℃の水酸化カリウム水溶液を得た。3000rpmでホモミキサーをかけながら、上記水溶液に上記ゴム質重合体溶液を、温度を保ちつつ、徐々に添加し、乳化溶液を得た。得られた乳化溶液からシクロヘキサンを除去し、ラテックスを得た。反応器に得られたラテックス20部、水180部、オレイ

(8)

特開平11-302338

ン酸カリウム10部の混合液をとり、ピロリン酸ナトリウム0.2部、デキストローズ0.2部、硫酸第1鉄0.004部、クメンハイドロパーオキサイド0.4部を加え攪拌混合した。これに、スチレン11部、メチルメタクリレート60部、アクリロニトリル9部およびトードデシルメルカプタン0.3部の混合物を、窒素気流下で攪拌しながら添加し、重合反応を行った。添加時間は2時間で、重合温度は60℃であった。得られた樹脂ラテックスを凝固し、乾燥後ペレット化しグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）のペレットを得た。結果を表2に示す。

【0045】比較例1

ゴム質重合体（A）-1のみを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）を得た。結果を表3に示す。

脂）を得た。結果を表3に示す。

比較例2

ゴム質重合体（B）-3のみを用いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）を得た。結果を表3に示す。

比較例3～6

使用するゴム質重合体の種類、量、使用する単量体成分の組成比率を表3に示すように変更し、有機過酸化物量、分子量調節剤量、重合温度などを調整した以外は実施例1と同様の手順で、それぞれのグラフト共重合体（ゴム変性熱可塑性樹脂）を得た。結果を表3に示す。

【0046】

【表2】

実施例	1	2	3	4	5	6
ゴム変性熱可塑性樹脂組成（部）						
ゴム質重合体；（A）-1	10	-	-	-	-	-
（A）-2	-	10	-	-	10	10
（A）-3	-	-	10	-	-	-
（A）-4	-	-	-	10	-	-
（B）-1	-	-	-	-	10	-
（B）-2	-	-	-	-	-	10
（B）-3	10	10	10	10	-	-
単量体成分；スチレン	55	55	55	55	10	10
アクリロニトリル	25	25	25	25	-	5
メチルメタクリレート	-	-	-	-	70	65
ゴム変性熱可塑性樹脂評価						
グラフト率（％）	45	48	50	40	35	40
固有粘度〔 η 〕（dl/g）（30℃）	0.42	0.40	0.42	0.40	0.32	0.33
アイソット強度（kg・cm/cm）	25	25	27	25	14	16
落錘衝撃強度（kg・cm）（23℃）	380	370	380	350	280	270
耐候性（衝撃強度保持率）（％）	95	95	95	95	95	95
表面光沢（％）	85	85	86	87	92	93
成形外観（フローマーク）	○	○	○	○	○	○
耐薬品性	○	○	○	○	○	○
耐傷つき性	○	○	○	○	○	○
振動性；動摩擦係数（ μ ）	0.19	0.18	0.19	0.18	0.20	0.21
磨耗量（g）	0.16	0.15	0.17	0.16	0.19	0.20

【0047】

【表3】

(9)

特開平 11-302338

比較例	1	2	3	4	5	6
ゴム変性熱可塑性樹脂組成 (部)						
ゴム質重合体; (A) - 1	20	-	-	-	-	-
(A) - 2	-	-	10	10	-	10
(B) - 2	-	-	-	-	10	-
(B) - 3	-	20	10	10	10	10
単量体成分; スチレン	55	55	55	10	10	10
アクリロニトリル	25	25	25	-	5	5
メチルメタクリレート	-	-	-	70	65	65
ゴム変性熱可塑性樹脂評価						
グラフト率 (%)	45	50	5	120	30	35
固有粘度 $[\eta]$ (dl/g) (30℃)	0.42	0.42	0.47	0.32	0.10	0.90
アイゾット強度 (kg · cm/cm)	12	35	5	20	8	18
落錐衝撃強度 (kg · cm) (23℃)	150	420	70	280	150	220
耐候性 (衝撃強度保持率) (%)	95	88	93	95	95	95
表面光沢 (%)	85	75	82	65	93	83
成形外観 (フローマーク)	○	○	○	×	○	×
耐薬品性	○	×	○	○	×	○
耐傷つき性	○	×	×	○	×	○
摺動性: 動摩擦係数 (μ)	0.20	0.70	0.30	0.21	0.35	0.28
磨耗量 (g)	0.16	1.20	0.54	0.29	0.55	0.33

【0048】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂 (実施例 1 ~ 6) は、いずれも、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および摺動性に優れている。これに対し、比較例 1 ~ 2 は、それぞれ 1 種類のゴム質重合体のみを用いた例であり、比較例 1 では耐衝撃強度が低く、比較例 2 では表面光沢、耐薬品性、耐傷つき性および摺動性に劣る。比較例 3 は、グラフト率が本発明の範囲外で低い例であり、耐衝撃強度、耐傷つき性および摺動性が実施例 2 に比べて劣る。比較例 4 は、グラフト率が本発明の範囲外で高い例であり、表面光沢および成形外観が実施例 2 に比べて劣る。比較例 5 は、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が本発明の範囲外で低

い例であり、耐衝撃強度、耐薬品性、耐傷つき性および摺動性が劣る。比較例 6 は、メチルエチルケトン可溶分の固有粘度 $[\eta]$ が本発明の範囲外で高い例であり、耐衝撃強度および成形外観が劣る。

【0049】

【発明の効果】本発明のゴム変性熱可塑性樹脂は、融点の異なる特定の 2 種のゴム質重合体の存在下に、特定量の単量体成分をグラフト重合させることにより得られる特定の物性を有するゴム変性熱可塑性樹脂であり、耐衝撃性、耐候性、成形外観、耐薬品性、耐傷つき性および摺動性に優れる。